

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-133510

(43)Date of publication of application : 12.05.2000

(51)Int.Cl.

H01F 1/34
C01G 49/00
C04B 35/38
H01F 30/00
// H01F 27/25

(21)Application number : 11-029993

(71)Applicant : MINEBEA CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.1999

(72)Inventor : KOBAYASHI OSAMU

HONDA KOJI

KAWASAKI TOSHIHARU

(30)Priority

Priority number : 10249190 Priority date : 19.08.1998 Priority country : JP

(54) Mn-Zn FERRITE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Mn-Zn ferrite which has a large electrical resistance and can fully withstand use in a high-frequency region exceeding 1 MHz.

SOLUTION: An Mn-Zn ferrite contains 44.0-50.0 mol% Fe₂O₃, 4.0-26.5 mol% ZnO, 0.1-8.0 mol% TiO₂, one or two kinds of SnO₂, or both TiO₂ and SnO₂, and the balance MnO as the basic component composition. Since the ferrite contains TiO₂, SiO₂, or both TiO₂ and SnO₂, the electric resistance of the ferrite becomes 10³ times or more higher than that of the conventional Mn-Zn ferrite, even when the ferrite is baked in the atmosphere and a high initial permeability of 300-400 can be secured as estimated, even at a high frequency of 5 MHz.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3108803

[Date of registration] 14.09.2000

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a fundamental component presentation -- 1 of Fe₂O₃ 44.0 - 50.0 mol% and 4.0-26.5 mol [of ZnO(s)] %, and TiO₂ and SnO₂ sorts, and two sorts 0.1-8.0-mol % and the remainder Mn-Zn characterized by being MnO Ferrite.

[Claim 2] Mn-Zn according to claim 1 characterized by containing 1 of CaO 0.005 - 0.200 mass% and SiO₂ 0.005 - 0.050 mass% of sorts, and two sorts as an accessory constituent Ferrite.

[Claim 3] As an accessory constituent, V₂O₅ 0.010 - 0.200 mass% and Bi₂O₃ 0.005 - 0.100 mass%, In₂O₃ 0.005 - 0.100 mass%, PbO 0.005 - 0.100 mass%, Mn-Zn according to claim 1 or 2 characterized by containing 1 of WO₃ 0.001 - 0.050 mass% of sorts, and two sorts or more MoO₃ 0.001 - 0.050 mass% Ferrite.

[Claim 4] Mn-Zn according to claim 1 or 2 characterized by containing 1 of Y₂O₃ 0.010 - 0.200 mass% of sorts, and two sorts or more Nb₂O₅ 0.010 - 0.200 mass% HfO₂ 0.010 - 0.200 mass% Ta₂O₅ 0.010 - 0.200 mass% ZrO₂ 0.010 - 0.200 mass% as an accessory constituent Ferrite.

[Claim 5] as an accessory constituent -- Cr₂O₃ 0.020 - 0.300 mass% -- and -- Mn-Zn according to claim 1 or 2 characterized by containing 1 of aluminum₂O₃ 0.020 - 0.300 mass% of sorts, and two sorts Ferrite.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The oxide magnetic material which has soft magnetism is started, it uses for electronic parts or electric-wave absorbers, such as the low loss material and the various inductance components which are used for the transformer for switching power supplies, a rotary transformer, a deflecting yoke, etc. in more detail, and an impedance component used for the cure against EMI, and this invention is suitable Mn-Zn. It is related with a ferrite.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a typical oxide magnetic material which has soft magnetism, it is Mn-Zn. There is a ferrite. This Mn-Zn Generally a ferrite is Fe₂O₃ of 52 - 55 mol% conventionally in more Fe(s) 2O₃ than 50 mol% and an average target. 10 - 24 mol% ZnO and the remainder It is the fundamental component presentation containing MnO. And they are usually Fe₂O₃, ZnO, and MnO. After mixing each raw material powder at a predetermined rate, it considers as a predetermined configuration through each process of temporary quenching, grinding, a quality governing, granulation, and shaping, and by pouring nitrogen after an appropriate time, in the reducing atmosphere which stopped the oxygen density low, baking processing which holds at 1200-1400 degrees C for 3 to 4 hours is performed, and it is manufactured. Here, the reason calcinated in a reducing atmosphere is Fe₂O₃. When [than 50 mol%] more, it is because eburation will not fully progress if it calcinates in atmospheric air, but good soft magnetism is no longer acquired. Moreover, Fe³⁺ Fe²⁺ generated by reduction It has a forward crystal magnetic anisotropy and is Fe³⁺. Although there is effectiveness which negates a negative crystal magnetic anisotropy and raises soft magnetism, in having calcinated in atmospheric air, it is because such a reduction reaction is not expectable, either.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, Mn-Zn When using a ferrite as a core ingredient, an eddy current flows as the frequency domain to be used becomes high, and loss by this becomes large. Therefore, although it is necessary to enlarge the electric resistance as much as possible in order to raise the upper limit of the frequency which can be used as a core ingredient The above-mentioned general Mn-Zn The electric resistance in a ferrite Above-mentioned Fe³⁺ Fe²⁺ The frequency which transfer of the electron of a between (between ion) also has, serves as a value smaller than 1ohmm, and can be used is also hundreds. kHz extent to a limitation In the frequency domain exceeding this, there was a problem that permeability (initial permeability) will fall remarkably and will completely lose the property as soft magnetic materials.

[0004] In addition, partly, it is Mn-Zn. In order to raise the electric resistance of a ferrite, while adding CaO and SiO₂ grade as an accessory constituent to the above-mentioned principal component and forming the grain boundary into high resistance Although the cure which performs low-temperature baking of about 1200 degrees C, makes the diameter of crystal grain small to about 5 micrometers, and increases the rate of the grain boundary is taken, it is difficult to acquire the electric resistance exceeding 1ohmm also as such a cure, and it does not serve as a fundamental cure.

[0005] The place which this invention was made in view of the above-mentioned conventional trouble, and is made into the purpose has big electric resistance, and is 1MHz. Mn-Zn which is fully equal also to use in the RF field which exceeds It is in offering a ferrite.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, for one of this inventions, a fundamental component presentation is Fe₂O₃ 44.0 - 50.0 mol% and ZnO. 1 of 4.0 - 26.5 mol% and TiO₂ and SnO₂ sorts, two sorts 0.1-8.0-mol %, the remainder It is characterized by being MnO.

[0007] Moreover, other one of this inventions is characterized by making 1 of CaO 0.005 - 0.200 mass% and SiO₂ 0.005 - 0.050 mass% of sorts, and two sorts contain as an accessory constituent to the above-mentioned fundamental component presentation.

[0008] The above-mentioned 2 invention can be considered as the presentation which made the accessory constituent described further below contain by request. One of them is the presentation which made 1 of WO₃ 0.001 - 0.050 mass% of sorts, and two sorts or more contain MoO₃ 0.001 - 0.050 mass% PbO 0.005 - 0.100 mass% In₂O₃ 0.005 - 0.100 mass% Bi₂O₃ 0.005 - 0.100 mass% V₂O₅ 0.010 - 0.200 mass% as an accessory constituent. Other one is the presentation which made 1 of Y₂O₃ 0.010 - 0.200 mass% of sorts, and two sorts or more contain Nb₂O₅ 0.010 - 0.200 mass% HfO₂ 0.010 - 0.200 mass% Ta₂O₅ 0.010 - 0.200 mass% ZrO₂ 0.010 - 0.200 mass% as an accessory constituent. one of further others -- as an accessory constituent -- Cr₂O₃ 0.020 - 0.300 mass% -- and -- It is the presentation which made 1 of aluminum 2O₃ 0.020 - 0.300 mass% of sorts, and two sorts contain.

[0009]

[Embodiment of the Invention] This invention is 1MHz. Mn-Zn which is fully equal also to use in the RF field which exceeds In order to offer a ferrite, Existing Mn-Zn Fe₂O₃ which are the fundamental component of a ferrite, ZnO, and MnO Otherwise, it is the thing it was made to make 1 of TiO₂ and SnO₂ sorts, and two sorts newly contain. The fundamental component presentation is 1 of Fe₂O₃ 44.0 - 50.0 mol%, ZnO 4.0 - 26.5 mol%, and TiO₂ and SnO₂ sorts, and two sorts. 0.1-8.0 They are mol% and Remainder MnO.

[0010] Mn-Zn the iron component in a ferrite -- Fe^{³⁺} And Fe²⁺ ***** -- although it exists -- Ti and Sn -- this Fe³⁺ from -- an electron -- receiving -- Fe²⁺ Making it generate is known. Therefore, it is Fe²⁺ even if it calcinates in atmospheric air by making these contain. It is generable. Content of TiO₂ and/or SnO₂ occupied during a fundamental component presentation in this invention 0.1-8.0 It is considering as mol% and is Fe²⁺. The amount of generation is controlled and it is Fe³⁺. Fe²⁺ It makes it possible to acquire the outstanding soft magnetism by optimizing an abundance ratio and offsetting the crystal magnetic anisotropy of positive/negative. moreover -- according to this invention -- Ti⁴⁺ with a stable valence And Sn⁴⁺ since it exists mostly -- Fe³⁺ Fe²⁺ most exchanges of the electron of a between should be prevented, be markedly alike from before, and large (about 10³ twice) electric resistance should be acquired -- it becomes obtaining. however, content of TiO₂ and/or SnO₂ the effectiveness is small at under 0.1 mol% -- since initial permeability will fall if [than 8.0 mol%] more - - the above-mentioned range 0.1-8.0 It considered as mol%.

[0011] It is Fe₂O₃ so that sufficient soft magnetism may be acquired even if it calcinates this invention in atmospheric air as described above. It is necessary to hold down to below 50 mol% and to promote eburnation. However, this Fe₂O₃ Since decline in initial permeability will be caused if too few, it is made to make 44.0 mol% at least contain. ZnO Since saturation magnetization will decrease if too conversely few [if many / not much / , Curie temperature will become low and it will become a problem practically, and] although Curie temperature and saturation magnetization are affected, it is the above-mentioned range. Considering as 4.0 - 26.5 mol% is desirable.

[0012] CaO and -- although, as for SiO₂, said thing [forming the grain boundary into high resistance] is known as carried out -- Mn-Zn It is also known that there is work which promotes sintering of a ferrite. therefore -- although it becomes effective when obtaining a high-density magnetic material to add CaO and SiO₂ to the above-mentioned fundamental component presentation as an accessory constituent -- desired effectiveness -- obtaining -- CaO and SiO₂ -- more than 0.005 mass% -- it is necessary to make

it contain However, since abnormality grain growth will take place if many [not much / too], it is CaO. As for SiO₂, to 0.200 mass%, it is desirable to suppress an upper limit to 0.050 mass%, respectively.

[0013] this invention -- as an accessory constituent -- V₂O₅, Bi₂O₃, In₂O₃, PbO, and MoO₃ -- and -- One sort of WO₃ or two sorts or more may be made to contain. Each of these accessory constituents is low-melt point oxides, and has the operation which promotes sintering. However, since abnormality grain growth will take place if there is too much the effectiveness conversely small when there are few those contents, V₂O₅ . 0.010 - 0.200 mass%, Bi₂O₃, In₂O₃, and PbO 0.005 - 0.100 mass% and WO₃ Considering as 0.001 - 0.050 mass% is desirable.

[0014] This invention may make ZrO₂, Ta₂O₅, HfO₂, Nb₂O₅ and one sort of Y₂O₃, or two sorts or more contain as an accessory constituent. Each of these accessory constituents is high-melting oxides, and has the operation which controls grain growth. Since electric resistance will increase if crystal grain becomes small, the initial permeability in a RF field is improvable because optimum dose makes these accessory constituents contain. However, since initial permeability will fall if there is too much the effectiveness conversely small when there are few those contents, these contents are all. Considering as 0.010 - 0.200 mass% is desirable.

[0015] This invention is Cr₂O₃ as an accessory constituent. It reaches. One sort in aluminum₂O₃ or two sorts may be made to contain. Since initial permeability will fall if there is too much the effectiveness conversely small when not much few although it is effective in improving the temperature characteristic of initial permeability, these accessory constituents are these contents. Considering as 0.020 - 0.300 mass% is desirable.

[0016] Mn-Zn manufacture of a ferrite -- facing -- beforehand -- Fe₂O₃ as a principal component, ZnO, TiO₂, and/or SnO₂ and MnO it becomes a predetermined ratio about each raw material powder -- as -- weighing capacity -- carrying out -- these -- mixing -- mixed powder -- obtaining -- next, this mixed powder -- temporary quenching -- it pulverizes. Although said temporary-quenching temperature changes somewhat with target systems, it can choose proper temperature in the temperature requirement of 850 - 950 **. Moreover, a general-purpose ball mill can be used for pulverizing of mixed powder. And to this detailed mixed powder, addition mixing of the powder of the above-mentioned various accessory constituents is carried out by the predetermined ratio by request, and the mixed powder of a target system is obtained. It fabricates by corning after that according to the usual ferrite manufacture process, it calcinates further, and a baking object is acquired. Said granulation adds binders, such as polyvinyl alcohol, polyacrylamide, methyl cellulose, polyethylene oxide, and a glycerol, and performs them, and shaping is 80MPa. It carries out by applying the above pressure and baking is further carried out to the temperature of 1000-1300 degrees C by the proper approach of carrying out time amount maintenance in air.

[0017] Thus, obtained Mn-Zn For a ferrite, since TiO₂ and/or SnO₂ are contained as a principal component, electric resistance is conventional Mn-Zn. Compared with a ferrite, it increases remarkably (about 103 twice). moreover, frequency f (MHz) for which the limitation of the initial permeability μ in a soft magnetism ferrite generally uses the ferrite in inverse proportion -- $\mu = K/f$ ($K=1500-2000$), although he is trying to estimate with the value given by the formula This Mn-Zn According to the ferrite, it is 5MHz. It sets and estimates and is the initial permeability of a passage. 300-400 It can obtain and is 1MHz. It becomes suitable as the core ingredient for the RFs which exceed, and an electric-wave absorber.

[0018]

[Example] Example 1 Fe₂O₃ 42.0 - 52.0 mol%, and TiO₂ or SnO₂ 2.0 mol% and the remainder After mixing each raw material powder with a ball mill so that MnO and ZnO may make a mole ratio 26:25, temporary quenching was carried out at the inside of air, and 900 degree C for 2 hours, the ball mill ground further for 20 hours, and mixed powder was obtained. Next, the quality governing of this mixed powder was carried out so that it might become a previous presentation, and it mixed with the ball mill further for 1 hour. Next, polyvinyl alcohol is added and corned to this mixed powder, and it is 80MPa. The toroidal-like core with the outer diameter of 18mm, a bore [of 10mm], and a height of 4mm was fabricated by the pressure, and each Plastic solid was put into the firing furnace after that, it calcinated at

1300 degrees C in air for 3 hours, and the sample 1-1 to 1-7 as shown in Table 1 was obtained.

[0019] Moreover, it is Fe₂O₃ because of a comparison. 52.5 mol% and MnO are 24.2 mol% and ZnO. After mixing each raw material powder with a ball mill so that it may become 23.3 mol%, temporary quenching was carried out at the inside of air, and 900 degree C for 2 hours, the ball mill ground further for 20 hours, and mixed powder was obtained. Next, while carrying out the quality governing of this mixed powder so that it may become a previous presentation, it is with CaO 0.050mass% as an accessory constituent. SiO₂ 0.010 mass% was added and it mixed with the ball mill further for 1 hour. Next, polyvinyl alcohol is added and corned to this mixed powder, and it is 80MPa. A toroidal-like core with the outer diameter of 18mm, a bore [of 10mm], and a height of 4mm is fabricated by the pressure, a Plastic solid is put into a firing furnace after that, and it calcinates at 1200 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 3 hours, and is Fe₂O₃ as well as the former. More samples 1-8 than 50-mol% were obtained.

[0020] And about each sample 1-1 to 1-8 obtained as mentioned above, while checking the final component presentation by X-ray fluorescence, the core loss in the initial permeability in 5MHz, electric resistance and 1MHz, and 50mT was measured in baking volume density and a 500kHz list. Those results are collectively shown in Table 1.

[0021]

[Table 1]

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				副成分 (mass%)		初透磁率 5 MHz	相対温度係数/℃	
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	種類	含有量		-20~20℃	20~60℃
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	なし		390	15×10 ⁻⁶	11×10 ⁻⁶
6-1	本発明	〃	〃	〃	〃	Cr ₂ O ₃	0.020	390	9×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶
6-2	本発明	〃	〃	〃	〃	Cr ₂ O ₃	0.300	380	7×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁶
6-3	比較	〃	〃	〃	〃	Cr ₂ O ₃	0.600	260	6×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁶
6-4	本発明	〃	〃	〃	〃	Al ₂ O ₃	0.300	390	9×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶
6-5	本発明	〃	〃	〃	〃	Cr ₂ O ₃ CaO	0.300 0.200	390	7×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶
6-6	本発明	〃	〃	〃	〃	Cr ₂ O ₃ SiO ₂	0.300 0.050	400	8×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶

[0022] From the result shown in Table 1, it is Fe₂O₃. It is Fe₂O₃ to more samples 1 (comparison sample) than 50.0 mol%. A consistency is fully high and each of sample 1-2 to 1-5 below 50.0 mol% and 1-7 (this invention sample) is electric resistance, 500kHz, and 5MHz. Initial permeability is remarkably high and, moreover, core loss is small. Although the initial permeability of a sample 1-3 has become the highest in this invention sample, this is because electric resistance is increasing. Moreover, the sample 1-6 as a comparison sample is Fe₂O₃. Since it has decreased with less than [44.0mol%], they are 500kHz and 5MHz. Initial permeability is quite low compared with this invention sample. moreover, the former -- the same -- Fe₂O₃ more samples 1-8 than 50 mol% -- 5MHz initial permeability -- up to the level 1 of the permeability in a vacuum -- the bottom -- **** -- it got down and the property as soft magnetic materials is lost completely.

[0023] Example 2Fe 2O₃ 0 - 10.0 mol% and the remainder MnO and ZnO After mixing each raw material powder with a ball mill so that it may become a mole ratio 26:25, temporary quenching was carried out at 900 degrees C among air for 2 hours, the ball mill ground further for 20 hours, and mixed powder was obtained. [48.0 mol%, and TiO₂ or SnO₂] Next, the quality governing of this mixed powder was carried out so that it might become a previous presentation, and it mixed with the ball mill further for 1 hour. Next, polyvinyl alcohol is added and corned to this mixed powder, and it is 80MPa. The toroidal-like core with the outer diameter of 18mm, a bore [of 10mm], and a height of 4mm was fabricated by the pressure, and each Plastic solid was put into the firing furnace after that, it calcinated at 1000 degrees C in air for 3 hours, and the sample 2-1 to 2-7 as shown in Table 2 was obtained. And it is 5MHz while checking a final component presentation by X-ray fluorescence about each sample 2-1 to 2-7 which carried out in this way and was obtained. The core loss in initial permeability and 1MHz, and 50mT was measured. Moreover, about this invention sample 1-3, 2-3, 2-4, 2-5, and 2-7, the temperature characteristic of the core loss in 1MHz and 50mT was also measured. Those results are shown in Table 2 and drawing 1 .

[0024]

[Table 2]

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				副成分 (mass%)		結晶 粒徑 (μm)	初透磁率 5 Hz	電気抵抗 (Ωm)
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	種類	含有量			
1-3	本発明	48.0	25.5	24.6	2.0	なし		1.4	390	2.3×10^{-3}
5-1	本発明	"	"	"	"	ZrO ₂	0.010	8	400	2.5×10^{-3}
5-2	本発明	"	"	"	"	ZrO ₂	0.200	5	420	2.8×10^{-3}
5-3	比較	"	"	"	"	ZrO ₂	0.300	4	290	2.9×10^{-3}
5-4	本発明	"	"	"	"	HfO ₂	0.200	6	410	2.7×10^{-3}
5-5	本発明	"	"	"	"	Ta ₂ O ₅	0.200	6	410	2.8×10^{-3}
5-6	本発明	"	"	"	"	Nb ₂ O ₅	0.200	7	400	2.6×10^{-3}
5-7	本発明	"	"	"	"	V ₂ O ₅	0.200	5	430	3.0×10^{-3}
5-8	本発明	"	"	"	"	ZrO ₂ CaO	0.200 0.200	5	430	2.9×10^{-3}
5-9	本発明	"	"	"	"	ZrO ₂ SiO ₂	0.200 0.050	5	430	3.0×10^{-3}

[0025] it is optimum dose **** about TiO₂ to the sample 2-1 (comparison sample) which does not contain TiO₂ at all from the result shown in Table 2 -- it is optimum dose **** about SnO₂ at this invention sample 1-3, and 2-2 - 2-5 list -- this invention sample 2-7 all has remarkably high initial permeability, and core loss is remarkably small. Moreover, although the sample 2-6 (comparison sample) which contains TiO₂ in a large quantity (10.0 mol%) comparatively has high initial permeability compared with the comparison sample 2-1 which does not contain TiO₂ at all and core loss is small, if it compares with this invention sample 1-3, and 2-1 - 2-5 list 2-7, initial permeability is low and core loss is large.

[0026] Moreover, as a result of being shown in drawing 1, the 2= 2.0-mol % of sample 1-3 of TiO(s) has few temperature changes, and they can utilize it effectively as the ferrite for inductance components, and a ferrite for impedance components. Moreover, although it varies in the range whose temperature

core loss indicates the minimum value to be is 40-80 degrees C, 2-7 is using these properly according to the temperature to be used, and can be effectively utilized for this invention sample 1-3, and 2-3 - the 2-5 list containing $\text{TiO}_2 = 4.0\text{-}8.0\text{-mol\%}$ especially as a low loss ferrite.

[0027] Example 3 Fe_2O_3 48.0 mol% and MnO are 25.5 mol% and ZnO 24.5 mol% and TiO_2 After mixing each raw material powder with a ball mill so that it may become 2.0 mol% (it is the same as the sample 1-3 of an example 1), temporary quenching was carried out at the inside of air, and 900 degree C for 2 hours, the ball mill ground further for 20 hours, and mixed powder was obtained. Next, the quality governing of this mixed powder is carried out so that it may become a previous presentation, and it is CaO as an accessory constituent. Or SiO_2 was mixed with the ball mill to various ***** and a pan for 1 hour, as shown in Table 4. Next, polyvinyl alcohol is added and corned to this mixed powder, and it is 80MPa. The toroidal-like core with the outer diameter of 18mm, a bore [of 10mm], and a height of 4mm was fabricated by the pressure, and each Plastic solid was put into the firing furnace after that, it calcinated at 1300 degrees C in air for 3 hours, and the sample 3-1 to 3-6 as shown in Table 3 was obtained. And while checking a final component presentation by X-ray fluorescence about each sample 3-1 to 3-6 which carried out in this way and was obtained, they are baking volume density and 5MHz. Initial permeability was measured. Those results are shown in Table 3.

[0028]

[Table 3]

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				副成分 (mass%)		焼結体密度 $\times 10^4$ (kg/m^3)	初透磁率 5 MHz
		Fe_2O_3	MnO	ZnO	TiO_2	種類	含有量		
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	なし		4.89	390
4-1	本発明	"	"	"	"	V_2O_5	0.010	4.90	400
4-2	本発明	"	"	"	"	V_2O_5	0.200	4.91	410
4-3	比較	"	"	"	"	V_2O_5	0.300	4.95	290
4-4	本発明	"	"	"	"	Bi_2O_3	0.005	4.91	410
4-5	本発明	"	"	"	"	Bi_2O_3	0.100	4.94	430
4-6	比較	"	"	"	"	Bi_2O_3	0.200	4.97	270
4-7	本発明	"	"	"	"	In_2O_3	0.100	4.94	420
4-8	本発明	"	"	"	"	PbO	0.100	4.93	420
4-9	本発明	"	"	"	"	MoO_3	0.001	4.90	400
4-10	本発明	"	"	"	"	MoO_3	0.050	4.94	410
4-11	比較	"	"	"	"	MoO_3	0.100	4.96	280
4-12	本発明	"	"	"	"	WO_3	0.050	4.93	400
4-13	本発明	"	"	"	"	V_2O_5 CaO	0.200 0.200	4.93	410
4-14	本発明	"	"	"	"	V_2O_5 SiO_2	0.200 0.050	4.93	420

[0029] From the result shown in Table 3, it is CaO . Or in the sample 3-1 which carried out optimum dose content of SiO_2 , 3-2, 3-4, and 3-5 (this invention sample), a consistency and initial permeability are improved for all to the sample 1-3 (this invention sample of an example 1) which does not contain these at all. However, CaO Or in the sample 3-3 which made more SiO_2 contain, and 3-6 (comparison sample), compared with the above mentioned this invention sample, although a consistency improves, initial permeability is low.

[0030] To the same mixed powder of a fundamental component presentation as example 4 example 3, it is V_2O_5 , Bi_2O_3 , In_2O_3 , and PbO , MoO_3 and WO_3 as an accessory constituent. Specified quantity **** and after that, mixing, granulation, shaping, and baking were performed on the same conditions as

an example 3, and the sample 4-1 to 4-14 as shown in Table 4 was obtained. And while checking a final component presentation by X-ray fluorescence about each sample 4-1 to 4-14 which carried out in this way and was obtained, they are baking volume density and 5MHz. Initial permeability was measured. Those results are shown in Table 4.

[0031]

[Table 4]

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				副成分 (mass%)		焼結体密度 $\times 10^3$ (kg/m ³)	初透磁率 5 MHz
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	CaO	SiO ₂		
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	0	0	4.89	390
3-1	本発明	〃	〃	〃	〃	0.005	0	4.91	400
3-2	本発明	〃	〃	〃	〃	0.200	0	4.93	410
3-3	比較	〃	〃	〃	〃	0.300	0	4.94	280
3-4	本発明	〃	〃	〃	〃	0	0.005	4.91	400
3-5	本発明	〃	〃	〃	〃	0	0.050	4.94	420
3-6	比較	〃	〃	〃	〃	0	0.100	4.96	270

[0032] From the result shown in Table 4, V₂O₅, Bi₂O₃, In₂O₃, PbO, MoO₃ and WO₃ In the sample 4-1 which carried out optimum dose content, 4-2, 4-4, 4-5, 4-7 to 4-10, and 4-12 to 4-14 (this invention sample), a consistency and initial permeability are improved for all to the sample 1-3 (this invention sample of an example 1) which does not contain these at all. However, in the sample 4-3 which made more these accessory constituents contain, 4-6, and 4-11 (comparison sample), compared with the above mentioned this invention sample, although a consistency improves, initial permeability is low.

[0033] To the same mixed powder of a fundamental component presentation as example 5 example 3, the sample 5-1 to 5-9 as performs mixing, granulation, shaping, and baking on the same conditions as an example 3 specified quantity **** and after that and shows ZrO₂, Ta₂O₅, HfO₂ and Nb₂O₅, and Y₂O₃ as an accessory constituent in Table 5 was obtained. And while checking a final component presentation by X-ray fluorescence about each sample 5-1 to 5-9 which carried out in this way and was obtained, they are a diameter of crystal grain, and 5MHz. Initial permeability and electric resistance were measured. Those results are shown in Table 5.

[0034]

[Table 5]

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				初透磁率	磁心損失
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	5MHz	(kW/m ³)
2-1	比較	48.0	26.5	25.5	0	40	>3000
2-2	本発明	48.0	26.5	25.4	0.1	300	940
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	390	820
2-3	本発明	48.0	24.5	23.5	4.0	390	810
2-4	本発明	48.0	23.5	22.5	6.0	400	800
2-5	本発明	48.0	22.4	21.6	8.0	330	830
2-6	比較	48.0	21.4	20.6	10.0	220	1160
2-7	本発明	48.0	22.4	21.6	SnO ₂ 8.0	340	830

[0035] From the result shown in Table 5, ZrO₂, Ta₂O₅, HfO₂ and Nb₂O₅, the sample 5-1 that carried out optimum dose content of Y₂O₃, 5-2, and 5-4 to 5-9 (this invention sample) To 14 micrometers of diameters of crystal grain of the sample 1-3 (this invention sample of an example 1) which does not contain these at all, the diameter of crystal grain is small with 5-8 micrometers, and initial permeability is also improved in connection with this. However, in what the accessory constituent contains like a sample 5-3 (comparison sample), although the diameter of crystal grain becomes small, the improvement effect of initial permeability is not accepted.

[0036] To the same mixed powder of a fundamental component presentation as example 6 example 3, they are Cr₂O₃ and aluminum₂O₃ as an accessory constituent. Specified quantity **** and after that, mixing, granulation, shaping, and baking were performed on the same conditions as an example 3, and the sample 6-1 to 6-6 as shown in Table 6 was obtained. And while checking a final component presentation by X-ray fluorescence about each sample 6-1 to 6-6 which carried out in this way and was obtained, they are a diameter of crystal grain, and 5MHz. Initial permeability and a relative humidity multiplier were measured. In addition, a relative humidity multiplier is an index showing the temperature characteristic of initial permeability, and is given by the degree type.

Relative humidity multiplier = $(\mu_2 - \mu_1) / \mu_1 \cdot 2 / (T_2 - T_1)$

however -- μ_1 : Initial permeability μ_2 in temperature T_1 (usually 20 degrees C) : Temperature T_2 the initial permeability which can be set -- the result of them is shown in Table 6.

[0037]

[Table 6]

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				焼成体密 度 $\times 10^3$ (kg/m ³)	電気抵抗 (Ω m)	初透磁率		磁心損失 (kW/m ³)
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂			500kHz	5MHz	
1-1	比較	52.0	23.5	22.5	2.0	4.48	1.3	260	1	>3000
1-2	本発明	50.0	24.5	23.5	2.0	4.81	1.8×10^3	1150	300	970
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	4.89	2.3×10^3	1590	390	820
1-4	本発明	46.0	26.5	25.5	2.0	4.92	2.4×10^3	1380	370	870
1-5	本発明	44.0	27.5	26.5	2.0	4.93	2.6×10^3	1050	320	980
1-6	比較	42.0	29.0	27.5	2.0	4.93	2.9×10^3	520	180	2190
1-7	本発明	48.0	25.5	24.5	SnO ₂ 2.0	4.90	2.2×10^3	1580	400	850
1-8	比較	52.5	24.2	23.3	0	4.88	1.5×10^{-1}	1590	1	1390

[0038] From the result shown in Table 6, they are Cr 2O₃ and aluminum 2O₃. To the diameter of crystal grain of the sample 1-3 (this invention sample of an example 1) in which the sample 6-1 which carried out optimum dose content, 6-2, and 6-4 to 6-6 (this invention sample) do not contain these at all, the relative humidity multiplier is small and the temperature characteristic is improved. However, in what the accessory constituent contains like a sample 6-3 (comparison sample), although the relative humidity multiplier is small, initial permeability is falling.

[0039]

[Effect of the Invention] As mentioned above, Mn-Zn which starts this invention as explained According to the ferrite, it is conventional Mn-Zn. Compared with a ferrite, it can be markedly alike, big electric resistance and the outstanding initial permeability can be obtained, and it is 1MHz. It becomes what is fully equal also to use in the RF field which exceeds, and becomes suitable as the core ingredient for RFs, and an electric-wave absorber. Moreover, Mn-Zn concerning this invention For a ferrite, Fe 2O₃ is Mn-Zn below 50 mol% by content of TiO₂ and SnO₂. Since baking in atmospheric air is attained also in the ferrite, it contributes to an improvement of manufacturability and reduction of a manufacturing cost greatly.

[Translation done.]

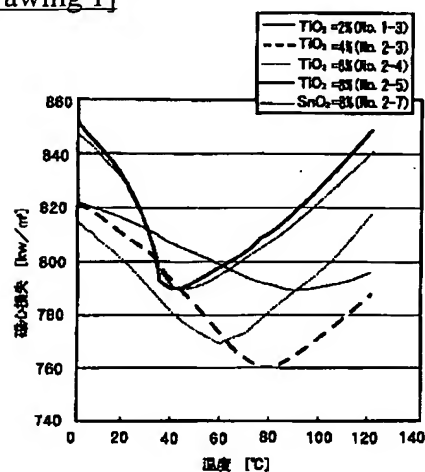
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-133510

(P2000-133510A)

(43) 公開日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(51) IntCl ¹	識別記号	P I	キーワード (参考)
H 0 1 F 1/34		H 0 1 F 1/34	B 4 G 0 0 2
C 0 1 G 49/00		C 0 1 G 49/00	B 4 G 0 1 8
C 0 4 B 35/38		C 0 4 B 35/38	Z 5 E 0 4 1
H 0 1 F 30/00		H 0 1 F 31/00	A
// H 0 1 F 27/25		27/24	B

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-29993

(22) 出願日 平成11年2月8日 (1999.2.8)

(31) 優先権主張番号 特願平10-249190

(32) 優先日 平成10年8月19日 (1998.8.19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000114215

ミネベア株式会社

長野県北佐久郡御代田町大字御代田4106-79

(72) 発明者 小林 修

静岡県磐田郡浅羽町浅名1743番地1 ミネベア株式会社開発技術センター内

(72) 発明者 本田 弘司

静岡県磐田郡浅羽町浅名1743番地1 ミネベア株式会社開発技術センター内

(74) 代理人 100068818

弁理士 等 経夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Mn-Znフェライト

(57) 【要約】

【課題】 大きな電気抵抗を有して、1MHzを超える高周波領域での使用にも十分に耐えるMn-Znフェライトを提供する。

【解決手段】 基本成分組成が、Fe₂O₃ 44.0~50.0 mol%、ZnO 4.0~26.5 mol%、TiO₂ およびSnO₂のうちの1種または2種 0.1~8.0 mol%、残部 MnOからなり、TiO₂、SnO₂の添加により大気中で焼成しても、従来のMn-Znフェライトの10¹倍以上の電気抵抗が得られるものとなり、5MHzの高周波でも見張りどおりの高い初透磁率 300~400 を確保することができる。

(2)

特開2000-133510

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基本成分組成が、 Fe_3O_4 44.0～50.0 mol %、 ZnO 4.0～26.5 mol %、 TiO_2 および SnO_2 のうちの1種または2種 0.1～8.0 mol %、残部 MnO であることを特徴とする $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライト。

【請求項2】 副成分として、 CaO 0.005～0.200 mass % および SiO_2 0.005～0.050 mass % のうちの1種または2種を含有することを特徴とする請求項1に記載の $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライト。

【請求項3】 副成分として、 V_2O_5 0.010～0.200 mass %、 Bi_2O_3 0.005～0.100 mass %、 In_2O_3 0.005～0.100 mass %、 PbO 0.005～0.100 mass %、 MoO_3 0.001～0.050 mass %、 WQ_3 0.001～0.050 mass % のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライト。

【請求項4】 副成分として、 ZrO_2 0.010～0.200 mass %、 Ta_2O_5 0.010～0.200 mass %、 HfO_2 0.010～0.200 mass %、 Nb_2O_5 0.010～0.200 mass %、 Y_2O_3 0.010～0.200 mass % のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライト。

【請求項5】 副成分として、 Cr_2O_3 0.020～0.300 mass % および Al_2O_3 0.020～0.300 mass % のうちの1種または2種を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軟磁性を有する酸化物磁性材料に係り、より詳しくはスイッチング電源用トランス、ロータリートランス、偏向ヨークなどに用いられる低損失材、各種インダクタンス素子、EMI対策に用いられるインピーダンス素子等の電子部品、あるいは電波吸収材に用いて好適な $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライトに関する。

【0002】

【従来技術】軟磁性を有する代表的な酸化物磁性材料としては、 $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライトがある。この $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライトは、従来一般には50 mol %よりも多い Fe_3O_4 、平均的には52～55 mol %の Fe_3O_4 と、10～24 mol %の ZnO と、残部 MnO とを含有する基本成分組成となっている。そして通常は、 Fe_3O_4 、 ZnO 、 MnO の各原料粉末を所定の割合で混合した後、仮焼、粉碎、成分調整、造粒、成形の各工程を経て所定の形状とし、しかる後、窒素を流すことにより酸素濃度を低く抑えた還元性雰囲気中で、1200～1400℃に3～4時間保持する焼成処理を行って製造される。ここで、還元性雰囲気中で焼成する理由は、 Fe_3O_4 が50 mol %より多い場合に、大気中で焼成すると十分に緻密化が進まず、良好な軟磁性が得られなくなるためである。また、 Fe^{2+} の還元で生成する Fe^{3+} は正の結晶磁気異方性を有し、 Fe^{2+} の負の結晶磁

2

気異方性を打ち消して軟磁性を高める効果があるが、大気中で焼成したのでは、このような還元反応も期待できないためである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、 $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライトを磁心材料として用いる場合、使用する周波数領域が高くなるに従って渦電流が流れ、これによる損失が大きくなる。したがって、磁心材料として使用できる周波数の上限を高めるには、その電気抵抗をできるだけ大きくする必要があるが、上記した一般的な $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライトにおける電気抵抗は、上記した Fe^{2+} と Fe^{3+} との間（イオン間）での電子の授受もあって、1 Ωm より小さい値となり、使用できる周波数も数百 kHz 程度が限界で、これを越える周波数領域では透過率（初透磁率）が著しく低下して、軟磁性材料としての特性を全く失ってしまう、という問題があった。

【0004】なお、一部では、 $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライトの電気抵抗を高めるため、上記主成分に対する副成分として CaO 、 SiO_2 等を添加して結晶粒界を高抵抗化すると共に、1200℃程度の低温焼成を行って結晶粒径を5 μm 程度に小さくして結晶粒界の割合を増やす対策を採っているが、このような対策でも、1 Ωm を超える電気抵抗を得ることは困難で、根本的な対策とはならない。

【0005】本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、大きな電気抵抗を有して、1 MHz を超える高周波領域での使用にも十分に耐える $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライトを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の1つは、基本成分組成が、 Fe_3O_4 44.0～50.0 mol %、 ZnO 4.0～26.5 mol %、 TiO_2 および SnO_2 のうちの1種または2種 0.1～8.0 mol %、残部 MnO であることを特徴とする。

【0007】また、本発明の他の1つは、上記基本成分組成に対し副成分として、 CaO 0.005～0.200 mass % および SiO_2 0.005～0.050 mass % のうちの1種または2種を含有させたことを特徴とする。

【0008】上記2つ発明は、所望により、さらに以下に述べる副成分を含有させた組成とすることができる。

その1つは、副成分として、 V_2O_5 0.010～0.200 mass %、 Bi_2O_3 0.005～0.100 mass %、 In_2O_3 0.005～0.100 mass %、 PbO 0.005～0.100 mass %、 MoO_3 0.001～0.050 mass %、 WQ_3 0.001～0.050 mass % のうちの1種または2種以上を含有させた組成である。他の1つは、副成分として、 ZrO_2 0.010～0.200 mass %、 Ta_2O_5 0.010～0.200 mass %、 HfO_2 0.010～0.200 mass %、 Nb_2O_5 0.010～0.200 mass %、 Y_2O_3 0.010～0.200 mass % のうちの1種または2種以上を含有させた組成である。さらに他の1つは、副成分として、 Cr_2O_3 0.020～0.300 mass % および Al_2O_3 0.020～0.300 mass % のうちの1種ま

(3)

特開2000-133510

3

たは2種を含有させた組成である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、1MHzを超える高周波領域での使用にも十分に耐えるMn-Znフェライトを提供するため、既存のMn-Znフェライトの基本成分である Fe_3O_4 、ZnO、MnOの他に、新たに TiO_2 および SnO_2 のうちの1種または2種を含有させるようにしたもので、その基本成分組成は、 Fe_3O_4 44.0~50.0 mol%、ZnO 4.0~26.5 mol%、 TiO_2 および SnO_2 のうちの1種または2種 0.1~8.0 mol%、残部MnOとなっている。

【0010】Mn-Znフェライトにおける鉄成分は Fe^{2+} および Fe^{3+} として存在するが、TiおよびSnは、この Fe^{3+} から電子を受け取って Fe^{2+} を生成させることが知られている。したがって、これらを含有させることにより大気中で焼成しても Fe^{2+} を生成することができる。本発明においては、基本成分組成中に占める TiO_2 および/または SnO_2 の含有量を0.1~8.0 mol%とすることで、 Fe^{3+} の生成量を抑制して Fe^{2+} と Fe^{3+} との存在比を最適化し、正負の結晶磁気異方性を相殺することにより、優れた軟磁性を得ることを可能にしている。また、本発明によれば、価数の安定な Ti^{4+} および Sn^{4+} が多く存在するため、 Fe^{2+} と Fe^{3+} との間での電子のやり取りはほとんど阻止され、従来よりも格段に大きい(10³倍程度)電気抵抗が得られようになる。ただし、 TiO_2 および/または SnO_2 の含有量が0.1 mol%未満ではその効果が小さく、8.0 mol%より多いと初透磁率が低下するので、上記範囲0.1~8.0 mol%とした。

【0011】上記したように、本発明は大気中で焼成しても十分な軟磁性が得られるように、 Fe_3O_4 を50 mol%以下に抑えて緻密化を促進する必要がある。しかし、この Fe_3O_4 が少なすぎると初透磁率の低下を招くので、少なくとも44.0 mol%は含有させるようにする。ZnOは、キュリー温度や飽和磁化に影響を与えるが、あまり多いとキュリー温度が低くなって実用上問題となり、逆に少なすぎると飽和磁化が減ってしまうため、上記範囲4.0~26.5 mol%とするのが望ましい。

【0012】CaOおよび SiO_2 は、前記したように結晶粒界を高抵抗化することが知られているが、Mn-Znフェライトの焼結を促進する働きがあることも知られている。したがって、上記した基本成分組成にCaO、 SiO_2 を副成分として加えることは高密度な磁性材料を得る上で効果的となるが、所望の効果を得るにはCaOおよび SiO_2 を0.005 mass%以上含有させる必要がある。しかし、あまり多すぎると異常粒成長が起こってしまうため、CaOは0.200 mass%に、 SiO_2 は0.050 mass%にそれぞれ上限を抑えるのが望ましい。

【0013】本発明は、副成分として V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 In_2O_3 、 PbO 、 MoO_3 および WO_3 の1種または2種以上を含有させてもよいものである。これらの副成分はいずれも低融点酸化物で、焼結を促進する作用がある。ただし、

4

それらの含有量が少ないとその効果が小さく、逆に多すぎると異常粒成長が起こってしまうため、 V_2O_5 は0.010~0.200 mass%、 Bi_2O_3 、 In_2O_3 、 PbO は0.005~0.100 mass%、 WO_3 は0.001~0.050 mass%とするのが望ましい。

【0014】本発明は、副成分として ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 および Y_2O_3 の1種または2種以上を含有させてもよいものである。これら副成分はいずれも高融点酸化物で、粒成長を抑制する作用がある。結晶粒が小さくなると電気抵抗が増大するので、これら副成分を適量含有させることで、高周波領域における初透磁率を改善することができる。ただし、それらの含有量が少ないとその効果が小さく、逆に多すぎると初透磁率が低下してしまうため、これらの含有量はいずれも0.010~0.200 mass%とするのが望ましい。

【0015】本発明は、副成分として Cr_2O_3 および Al_2O_3 のうちの1種または2種を含有させてもよいものである。これら副成分は初透磁率の温度特性を改善する効果があるが、あまり少ないとその効果が小さく、逆に多すぎると初透磁率が低下してしまうため、これらの含有量は0.020~0.300 mass%とするのが望ましい。

【0016】Mn-Znフェライトの製造に際しては、予め主成分としての Fe_3O_4 、ZnO、 TiO_2 および/または SnO_2 およびMnOの各原料粉末を所定の比率となるように秤量し、これらを混合して混合粉末を得、次に、この混合粉末を仮焼、微粉砕する。前記仮焼温度は、目標組成によって多少異なるが、850~950℃の温度範囲内で適宜の温度を選択することができる。また、混合粉末の微粉砕には汎用のボールミルを用いることができる。そして、この微細な混合粉末に、所望により上記種々の副成分の粉末を所定の比率で添加混合し、目標組成の混合粉末を得る。その後は、通常のフェライト製造プロセスに従って造粒、成形を行い、さらに焼成を行って焼成体を得る。前記造粒は、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、メチルセルロース、ポリエチレンオキシド、グリセリン等のバインダーを添加して行い、また成形は、例えば、80MPa以上の圧力を加えて行い、さらに焼成は、空气中で、例えば1000~1300℃の温度に適宜の時間保持する方法で行う。

【0017】このようにして得られたMn-Znフェライトは、 TiO_2 および/または SnO_2 を主成分として含有するので、電気抵抗が従来のMn-Znフェライトに比べて著しく増大(10³倍程度)する。また、一般に軟磁性フェライトにおける初透磁率 μ の限界は、そのフェライトを使用する周波数 f (MHz)に反比例し、 $\mu = K/f$ ($K=1500\sim 2000$)なる式で与えられる値で見積るようになっているが、本Mn-Znフェライトによれば、5MHzにおいても見積りどおりの初透磁率300~400を得ることができ、1MHzを超える高周波向けの磁心材料、電波吸収材として好適となる。

50

(4)

特開2000-133510

5

6

【0018】

【実施例】実施例1

Fe₃O₄ が42.0～52.0 mol%、TiO₂またはSnO₂が 2.0 mol%、残部が MnOとZnOとでモル比26: 25となるように各原料粉末をボールミルにて混合した後、空气中、900℃で2時間仮焼し、さらにボールミルにて20時間粉碎して、混合粉末を得た。次に、この混合粉末を先の組成となるように成分調整し、さらにボールミルにて1時間混合した。次に、この混合粉末にポリビニルアルコールを加えて造粒し、80MPaの圧力で外径18mm、内径10mm、高さ4mmのトロイダル状コアを成形し、その後、各成形体を焼成炉に入れ、空气中で、1300℃で3時間焼成し、表1に示すような試料1-1～1-7を得た。

【0019】また、比較のため、Fe₃O₄ が52.5 mol%、MnOが24.2 mol%、ZnO が23.3 mol%となるように各原料粉末をボールミルにて混合した後、空气中、900℃で2時間仮焼し、さらにボールミルにて20時間粉碎して、*

* 混合粉末を得た。次に、この混合粉末を先の組成となるように成分調整すると共に、副成分としてCaO 0.050mass%と SiO₂ 0.010 mass%とを加え、さらにボールミルにて1時間混合した。次に、この混合粉末にポリビニルアルコールを加えて造粒し、80MPaの圧力で外径18mm、内径10mm、高さ4mmのトロイダル状コアを成形し、その後、成形体を焼成炉に入れ、窒素雰囲気中で、1200℃で3時間焼成し、従来と同じくFe₃O₄ が50mol%よりも多い試料1-8を得た。

【0020】そして、上記のようにして得た各試料1-1～1-8について、蛍光X線分析によって最終的な成分組成を確認すると共に、焼成体密度、500kHz並びに5MHzでの初透磁率、電気抵抗および1MHz、50VTCにおける磁心損失を測定した。それらの結果を表1に一括して示す。

【0021】

【表1】

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				副成分 (mass%)		初透磁率 5 MHz	相対湿度係数/℃	
		Fe ₃ O ₄	MnO	ZnO	TiO ₂	種類	含有量		-20～28℃	20～60℃
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	なし		300	15×10 ⁻⁶	11×10 ⁻⁶
6-1	本発明	"	"	"	"	Cr ₂ O ₃	0.020	390	8×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶
6-2	本発明	"	"	"	"	Cr ₂ O ₃	0.200	380	7×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁶
6-3	比較	"	"	"	"	Cr ₂ O ₃	0.600	260	6×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁶
6-4	本発明	"	"	"	"	Al ₂ O ₃	0.300	380	8×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶
6-5	本発明	"	"	"	"	Cr ₂ O ₃ CaO	0.300 0.200	390	7×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶
6-6	本発明	"	"	"	"	Cr ₂ O ₃ SiO ₂	0.300 0.050	400	8×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶

【0022】表1に示す結果より、Fe₃O₄ が50.0 mol%よりも多い試料1（比較試料）に対し、Fe₃O₄ が50.0 mol%以下の試料1-2～1-5および1-7（本発明試料）は、いずれも十分に密度が高く、また電気抵抗、500kHzおよび5MHzでの初透磁率共に著しく高くなっており、しかも磁心損失は小さくなっている。本発明試料の中では、試料1-3の初透磁率が最も高くなっているが、これは、電気抵抗が増大しているためである。また、比較試料としての試料1-6は、Fe₃O₄ が44.0mol%以下と少なくなっているため、500kHzおよび5MHzでの初透磁率が本発明試料に比べてかなり低くなっている。また、従来と同じくFe₃O₄ が50 mol%よりも多い試

料1-8は、5MHzでの初透磁率が、真空での透磁率のレベル1まで下がっており、軟磁性材料としての特性を完全に失っている。

【0023】実施例2

Fe₃O₄ が48.0 mol%、TiO₂またはSnO₂が0～10.0 mol%、残部が MnOとZnOとでモル比26: 25となるように各原料粉末をボールミルにて混合した後、空气中、900℃で2時間仮焼し、さらにボールミルにて20時間粉碎して、混合粉末を得た。次に、この混合粉末を先の組成となるように成分調整し、さらにボールミルにて1時間混合した。次に、この混合粉末にポリビニルアルコールを加えて造粒し、80MPaの圧力で外径18mm、内径10mm、高

(5)

特開2000-133510

7

8

さ4mmのトロイダル状コアを成形し、その後、各成形体を焼成炉に入れ、空气中で、1000℃で3時間焼成し、表2に示すような試料2-1～2-7を得た。そして、このようにして得た各試料2-1～2-7について、最終的な成分組成を蛍光X線分析によって確認すると共に、5MHzでの初透磁率および1MHz、50mTにおける磁心損失

*失を測定した。また、本発明試料1-3、2-3、2-4、2-5および2-7については、1MHz、50mTにおける磁心損失の温度特性も測定した。それらの結果を表2および図1に示す。

【0024】

【表2】

試料番号	区分	基本成分組成 (mol %)				副成分 (mass%)		結晶粒径 (μm)	初透磁率	電気抵抗 (Ωm)
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	種類	含有量			
1-3	本発明	10.0	25.5	24.6	2.0	なし		1.4	380	2.3×10^{-8}
2-1	本発明	0	0	0	0	ZnO	0.010	8	400	2.5×10^{-8}
2-2	本発明	0	0	0	0	ZnO	0.200	5	420	2.5×10^{-8}
2-3	比較	0	0	0	0	ZnO	0.300	4	380	2.9×10^{-8}
2-4	本発明	0	0	0	0	BB ₂	0.200	8	410	2.7×10^{-8}
2-5	本発明	0	0	0	0	Ta ₂ O ₅	0.200	8	410	2.8×10^{-8}
2-6	本発明	0	0	0	0	Nb ₂ O ₅	0.200	7	400	2.8×10^{-8}
2-7	本発明	0	0	0	0	V ₂ O ₅	0.200	5	430	3.0×10^{-8}
2-8	本発明	0	0	0	0	ZnO CaO	0.200 0.200	5	430	2.9×10^{-8}
2-9	本発明	0	0	0	0	ZnO SiO ₂	0.200 0.050	5	430	2.0×10^{-8}

【0025】表2に示す結果より、TiO₂を全く含まない試料2-1（比較試料）に対し、TiO₂を少量含んだ本発明試料1-3、2-2～2-5並びにSnO₂を少量含んだ本発明試料2-7は、何れも著しく初透磁率が高く、かつ磁心損失が著しく小さくなっている。また、TiO₂を比較的多量（10.0 mol%）に含有する試料2-8（比較試料）は、TiO₂を全く含まない比較試料2-1に比べて初透磁率が高く、かつ磁心損失が小さくなっているもの

の、本発明試料1-3、2-1～2-5並びに2-7に比べれば、初透磁率が低く、かつ磁心損失が大きくなっている。

【0026】また、図1に示す結果より、例えば、TiO₂=2.0mol%の試料1-3は温度変化が少なく、インダクタンス素子用フェライト、インピーダンス素子用フェライトとして有効に活用できる。また、TiO₂=4.0～8.0mol%を含む本発明試料1-3、2-3～2-5並びに2

50

(6)

特開2000-133510

9

-7は、磁心損失が最低値を示す温度が40〜80℃の範囲でばらついているが、使用する温度に応じてこれらを使い分けることで、特に低損失フェライトとして有効に活用できる。

【0027】実施例3

Fe₂O₃ が48.0 mol%、MnOが25.5 mol%、ZnOが24.5 mol%、TiO₂ が2.0 mol%となるように（実施例1の試料1-3と同じ）各原料粉末をボールミルにて混合した後、空气中、900℃で2時間仮焼し、さらにボールミルにて20時間粉碎して、混合粉末を得た。次に、この混合

粉末を先の組成となるように成分調整し、副成分としてCaO またはSiO₂を表4に示すように種々の量加え、さら*

10

*にボールミルにて1時間混合した。次に、この混合粉末にポリビニルアルコールを加えて造粒し、80MPaの圧力で外径18mm、内径10mm、高さ4mmのトロイダル状コアを成形し、その後、各成形体を焼成炉に入れ、空气中で、1300℃で3時間焼成し、表3に示すような試料3-1〜3-6を得た。そして、このようにして得た各試料3-1〜3-6について、最終的な成分組成を蛍光X線分析によって確認すると共に、焼成体密度と5MHzでの初透磁率を測定した。それらの結果を表3に示す。

【0028】

【表3】

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				副成分 (mass%)		焼結体密度 ×10 ⁴ (kg/cm ³)	初透磁率 5MHz
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	種類	含有量		
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	なし		4.89	890
4-1	本発明	"	"	"	"	Y ₂ O ₃	0.010	4.90	400
4-2	本発明	"	"	"	"	Y ₂ O ₃	0.200	4.91	410
4-3	比較	"	"	"	"	Y ₂ O ₃	0.300	4.95	290
4-4	本発明	"	"	"	"	Bi ₂ O ₃	0.005	4.91	410
4-5	本発明	"	"	"	"	Bi ₂ O ₃	0.100	4.94	430
4-6	比較	"	"	"	"	Bi ₂ O ₃	0.200	4.97	270
4-7	本発明	"	"	"	"	In ₂ O ₃	0.100	4.94	420
4-8	本発明	"	"	"	"	PbO	0.100	4.93	420
4-9	本発明	"	"	"	"	MbO ₃	0.001	4.90	400
4-10	本発明	"	"	"	"	MoO ₃	0.050	4.94	410
4-11	比較	"	"	"	"	MoO ₃	0.100	4.98	280
4-12	本発明	"	"	"	"	WO ₃	0.050	4.93	400
4-13	本発明	"	"	"	"	Y ₂ O ₃ CaO	0.200 0.200	4.93	410
4-14	本発明	"	"	"	"	Y ₂ O ₃ SiO ₂	0.200 0.050	4.93	420

【0029】表3に示す結果より、CaO またはSiO₂を適量含有させた試料3-1、3-2、3-4および3-5（本発明試料）では、これらを全く含まない試料1-3（実施例1の本発明試料）に対し、いずれも密度および初透磁率が改善されている。しかし、CaO またはSiO₂を多めに含有させた試料3-3および3-6（比較試料）では、前記した本発明試料に比べて、密度は向上するが初透磁率は低くなっている。

【0030】実施例4

実施例3と同じ基本成分組成の混合粉末に、副成分とし

てV₂O₅、Bi₂O₃、In₂O₃、PbO、MbO₃、WO₃を所定量加え、その後、実施例3と同じ条件で混合、造粒、成形および焼成を行い、表4に示すような試料4-1〜4-14を得た。そして、このようにして得た各試料4-1〜4-14について、最終的な成分組成を蛍光X線分析によって確認すると共に、焼成体密度と5MHzでの初透磁率を測定した。それらの結果を表4に示す。

【0031】

【表4】

(7)

特開2000-133510

11

12

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				副成分 (mass%)		焼結体密 度 $\times 10^3$ (g/cm^3)	初透磁率 5MHz
		Fe_2O_3	MnO	ZnO	TiO_2	CaO	SiO_2		
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	0	0	4.89	390
3-1	本発明	"	"	"	"	0.005	0	4.91	400
3-2	本発明	"	"	"	"	0.200	0	4.93	410
3-3	比較	"	"	"	"	0.300	0	4.94	280
3-4	本発明	"	"	"	"	0	0.085	4.91	400
3-5	本発明	"	"	"	"	0	0.050	4.94	420
3-6	比較	"	"	"	"	0	0.100	4.95	270

【0032】表4に示す結果より、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 In_2O_3 、 PbO 、 MoO_3 、 WO_3 を過量含有させた試料4-1、4-2、4-4、4-5、4-7~4-10、4-12~4-14（本発明試料）では、これらを全く含まない試料1-3（実施例1の本発明試料）に対し、いずれも密度および初透磁率が改善されている。しかし、これら副成分を多めに含有させた試料4-3、4-6、4-11（比較試料）では、前記した本発明試料に比べて、密度は向上するが初透磁率は低くなっている。

【0033】実施例5

実施例3と同じ基本成分組成の混合粉末に、副成分として ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 を所定量加え、その後、実施例3と同じ条件で混合、造粒、成形および焼成を行い、表5に示すような試料5-1~5-9を得た。そして、このようにして得た各試料5-1~5-9について、最終的な成分組成を蛍光X線分析によって確認すると共に、結晶粒径、5MHzでの初透磁率および電気抵抗を測定した。それらの結果を表5に示す。

【0034】

【表5】

(8)

特開2000-133510

13

14

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				初透磁率 5MHz	磁心損失 (mW/cm ³)
		Fe ₃ O ₄	MnO	ZnO	TiO ₂		
2-1	比較	48.0	25.5	25.5	0	40	>3000
2-2	本発明	48.0	25.5	25.4	0.1	300	840
2-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	320	820
2-3	本発明	48.0	24.5	23.5	4.0	330	810
2-4	本発明	48.0	23.5	22.5	5.0	400	850
2-5	本発明	48.0	22.4	21.6	5.0	320	830
2-6	比較	48.0	21.4	20.6	10.0	220	1160
2-7	本発明	48.0	22.4	21.6	SnO ₂ 2.0	340	830

【0035】表5に示す結果より、ZrO₂、Ta₂O₅、HfO₂、Nb₂O₅、Y₂O₃を適量含有させた試料5-1、5-2、5-4～5-9（本発明試料）は、これらを全く含まない試料1-3（実施例1の本発明試料）の結晶粒径14μmに対し、その結晶粒径が5～8μmと小さくなっており、これに伴って初透磁率も改善されている。しかし、試料5-3のように副成分が多めに含有されているもの（比較試料）では、結晶粒径は小さくなるものの、初透磁率の改善効果は認められない。

【0036】実施例6

実施例3と同じ基本成分組成の混合粉末に、副成分としてCr₂O₃、Al₂O₃を所定量加え、その後、実施例3と同じ条件で混合、造粒、成形および焼成を行い、表6に示

すような試料6-1～6-6を得た。そして、このようにして得た各試料6-1～6-6について、最終的な成分組成を蛍光X線分析によって確認すると共に、結晶粒径、5MHzでの初透磁率および相対温度係数を測定した。なお、相対温度係数は初透磁率の温度特性を表す指標で、次式で与えられる。

相対温度係数 = $(\mu_2 - \mu_1) / \mu_1^2 / (T_2 - T_1)$
ただし μ_1 : 温度 T_1 （通常は20℃）における初透磁率

μ_2 : 温度 T_2 における初透磁率

それらの結果を表8に示す。

【0037】

【表6】

(9)

特開2000-133510

15

16

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				焼成体密 度 $\times 10^3$ (kg/m^3)	電気抵抗 (Ωm)	初透磁率		磁心損失 (kJ/m^3)
		Fe_2O_3	MnO	ZnO	TiO_2			500kHz	5MHz	
1-1	比較	52.0	23.5	22.5	2.0	4.45	1.3	250	1	>3000
1-2	本発明	50.0	24.5	23.5	2.0	4.81	1.8×10^4	1150	300	970
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	4.89	2.3×10^4	1550	350	820
1-4	本発明	46.0	26.5	25.5	2.0	4.82	2.4×10^4	1550	370	670
1-5	本発明	44.0	27.5	26.5	2.0	4.93	2.5×10^4	1050	320	980
1-6	比較	42.0	29.0	27.5	2.0	4.83	2.9×10^4	520	150	2130
1-7	本発明	48.0	25.5	24.5	SnO_2 2.0	4.90	2.2×10^4	1550	400	850
1-8	比較	52.5	24.2	23.3	0	4.85	1.5×10^{-1}	1590	1	1330

【0038】表6に示す結果より、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 を適量含有させた試料6-1、6-2、6-4～6-6（本発明試料）は、これらを全く含まない試料1-3（実施例1の本発明試料）の結晶粒径に対し、相対温度係数が小さくなっており、温度特性が改善されている。しかし、試料6-3のように副成分が多めに含有されているもの（比較試料）では、相対温度係数が小さくなっているものの、初透磁率が低下している。

【0039】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明に係るMn-Znフェライトによれば、従来のMn-Znフェラ

イトに比べて格段に大きな電気抵抗と優れた初透磁率とを得ることができ、1MHzを超える高周波領域での使用にも十分に耐えるものとなって、高周波向けの磁心材料、電波吸収材として好適となる。また、本発明に係るMn-Znフェライトは、 TiO_2 、 SnO_2 の含有により Fe_2O_3 が50 mol%以下のMn-Znフェライトにおいても大気中での焼成が可能になっているので、製造性の改善、製造コストの低減に大きく寄与するものとなる。

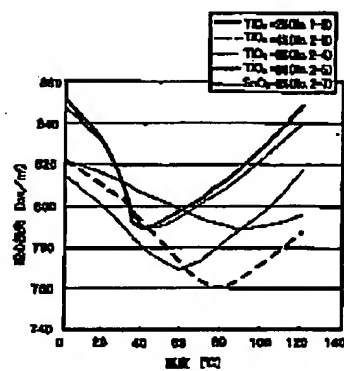
【図面の簡単な説明】

【図1】磁心損失に及ぼす温度と TiO_2 、 SnO_2 含有量の影響を示すグラフである。

(10)

特開2000-133510

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成11年5月11日(1999. 5. 1)

* 【補正方法】変更

1)

【補正内容】

【手続補正1】

【0021】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0021

*

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				焼成体積 密度 $\times 10^3$ (g/cm^3)	電気抵抗 (Ωcm)	初透磁率		磁心損失 (mW/cm^3)
		Fe_2O_3	MnO	ZnO	TiO_2			500kHz	5MHz	
1-1	比較	52.0	23.5	22.5	2.0	4.43	1.3	268	1	>3000
1-2	本発明	50.0	24.5	22.5	2.0	4.81	1.8×10^5	1150	380	970
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	4.89	2.3×10^5	1600	390	820
1-4	本発明	46.0	26.5	25.5	2.0	4.92	2.4×10^5	1350	370	870
1-5	本発明	44.0	27.5	25.5	2.0	4.93	2.6×10^5	1050	320	980
1-6	比較	42.0	28.0	27.5	2.0	4.93	2.9×10^5	510	180	2180
1-7	本発明	40.0	28.5	24.5	SnO_2 2.0	4.90	2.2×10^5	1500	480	850
1-8	比較	52.5	24.2	22.3	.0	4.88	1.6×10^{-4}	1630	1	1830

【手続補正2】

【補正方法】変更

【補正対象書類名】明細書

【補正内容】

【補正対象項目名】0024

【0024】

(11)

特開2000-133510

【表2】

* *

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				初速密度 (g/cm ³)	磁心損失 (A ² /h ²)
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂		
2-1	比較	43.0	25.5	25.5	0	40	>2000
2-2	本発明	43.0	25.5	25.4	0.1	300	940
1-3	本発明	43.0	25.5	24.5	2.0	330	820
2-3	本発明	43.0	24.5	25.5	4.0	330	810
2-4	本発明	43.0	23.5	22.5	6.0	400	800
2-5	本発明	43.0	22.4	21.6	8.0	530	830
2-6	比較	43.0	21.4	20.6	10.0	220	1150
2-7	本発明	43.0	22.4	21.6	5.0 8.0	340	830

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

※【補正内容】

【0028】

【表3】

※

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				副成分 (mass%)		初速密度 × 10 ³ (g/cm ³)	初速磁率
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	CoO	SiO ₂		
1-3	本発明	43.0	25.5	24.5	2.0	0	0	4.83	390
3-1	本発明	〃	〃	〃	〃	0.005	0	4.91	400
3-2	本発明	〃	〃	〃	〃	0.200	0	4.93	410
3-3	比較	〃	〃	〃	〃	0.300	0	4.94	280
3-4	本発明	〃	〃	〃	〃	0	0.005	4.91	430
3-5	本発明	〃	〃	〃	〃	0	0.050	4.94	420
3-6	比較	〃	〃	〃	〃	0	0.100	4.96	270

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

【表4】

(12)

特開2000-133510

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				副成分 (mass%)		焼結体密度 $\times 10^3$ (kg/m ³)	初速磁率 5 MHz
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	種類	含有量		
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	なし	-	4.83	380
4-1	本発明	"	"	"	"	V ₂ O ₅	0.810	4.80	408
4-2	本発明	"	"	"	"	V ₂ O ₅	0.200	4.81	410
4-3	比較	"	"	"	"	V ₂ O ₅	0.333	4.95	250
4-4	本発明	"	"	"	"	Bi ₂ O ₃	0.065	4.91	410
4-5	本発明	"	"	"	"	Bi ₂ O ₃	0.100	4.94	430
4-6	比較	"	"	"	"	Bi ₂ O ₃	0.200	4.97	270
4-7	本発明	"	"	"	"	Te ₂ O ₃	0.100	4.84	420
4-8	本発明	"	"	"	"	PbO	0.100	4.93	420
4-9	本発明	"	"	"	"	SnO ₂	0.001	4.80	400
4-10	本発明	"	"	"	"	SnO ₂	0.050	4.94	410
4-11	比較	"	"	"	"	SnO ₂	0.100	4.96	380
4-12	本発明	"	"	"	"	WO ₃	0.050	4.93	430
4-13	本発明	"	"	"	"	V ₂ O ₅ SnO ₂	0.200 0.200	4.93	410
4-14	本発明	"	"	"	"	V ₂ O ₅ SnO ₂	0.200 0.060	4.93	420

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

*【補正内容】

【0034】

【表5】

*

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				副成分 (mass%)		焼結 密度 (g/cm ³)	初速磁率 5 MHz	電気抵抗 (Ωcm)
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	種類	含有量			
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	なし	-	1.4	290	2.3×10^3
5-1	本発明	"	"	"	"	ZnO	0.810	8	408	2.5×10^3
5-2	本発明	"	"	"	"	ZnO	0.200	5	428	2.8×10^3
5-3	比較	"	"	"	"	ZnO	0.300	4	290	2.9×10^3
5-4	本発明	"	"	"	"	HfO ₂	0.200	8	410	2.7×10^3
5-5	本発明	"	"	"	"	Ta ₂ O ₅	0.100	8	418	2.8×10^3
5-6	本発明	"	"	"	"	Mo ₂ O ₃	0.200	7	400	2.8×10^3
5-7	本発明	"	"	"	"	V ₂ O ₅	0.280	5	438	3.8×10^3
5-8	本発明	"	"	"	"	ZnO SnO ₂	0.280 0.280	5	430	2.9×10^3
5-9	本発明	"	"	"	"	ZnO SnO ₂	0.280 0.060	5	430	3.0×10^3

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】

【表6】

(13)

特開2000-133510

試料 番号	区分	基本成分組成 (mol %)				添加成分 (mass%)		初速磁率 5Hz	相対湿度係数/℃	
		Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	TiO ₂	種類	含有量		-20~20℃	20~40℃
1-3	本発明	48.0	25.5	24.5	2.0	なし		290	15×10 ⁻⁶	11×10 ⁻⁶
6-1	本発明	"	"	"	"	Cr ₂ O ₃	0.020	390	8×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶
6-2	本発明	"	"	"	"	Cr ₂ O ₃	0.300	320	7×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁶
6-3	比較	"	"	"	"	Cr ₂ O ₃	0.600	250	6×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁶
6-4	本発明	"	"	"	"	Al ₂ O ₃	0.306	330	9×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶
6-5	本発明	"	"	"	"	Cr ₂ O ₃ CaO	0.300 0.200	390	7×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶
6-6	本発明	"	"	"	"	Cr ₂ O ₃ SiO ₂	0.300 0.050	400	8×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶

フロントページの続き

(72)発明者 川崎 俊治

静岡県磐田郡浅羽町浅名1743番地1 ミネ
ベア株式会社開発技術センター内

Fターム(参考) 4G002 AA06 AA07 AA12 AE02

4G018 AA02 AA08 AA12 AA15 AA16

AA17 AA18 AA19 AA20 AA21

AA25 AA28 AA31 AA33 AA37

5E041 AB02 AB19 CA03 NN02